

Title	環境水・排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸の電気分解に関する基礎的研究( Abstract_要旨 )
Author(s)	橋口, 亜由未
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2015-03-23
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18971">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18971</a>
Right	許諾条件により本文は2016/03/23に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士（工 学）	氏名	橋口 亜由未
論文題目	環境水・排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸の電気分解に関する基礎的研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、残留性有機汚染物質であるペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）の処理法として電気分解（以下、電解）法を提案し、その除去機構と分解生成物について基礎的な考察を行ったものであり、5章からなる。</p> <p>第1章は序論であり、PFOS 製造法や製品としての用途、環境中での残留性、生体への蓄積と毒性、既往の処理法につき調査・説明している。</p> <p>第2章では、特に処理の難しいとされる PFOS、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）および PFOS の代替物質として使用され、近年環境中での濃度が上昇している PFOS より短炭素鎖長のペルフルオロカーボン類の電解を行い、電極材料の特性や支持電解質などを考慮に入れたうえで電解効率の比較を行った。白金電極による PFOS 等の定電流電解実験において支持電解質濃度を調整することで電極電位を変化させ、その時の電解効率を比較した。PFOS、ペルフルオロヘプタン酸（PFHpA）、ペルフルオロヘキサン酸（PFHxA）については電極電位が多少低下しても除去されやすい傾向があった。一方で、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）および PFOA については電解質濃度を下げると電解が起らず、これら化合物の電解には比較的高い電位をかける必要があることが分かった。また、反応速度論的アプローチにより解析した結果、溶液内の PFHpA は電解時に指数関数的な濃度減衰傾向を示し電解時の分解は溶液内での化学反応により律速されている可能性のあること、PFOS・PFHxA・PFHxS の電解では 0 次反応に近い傾向が見られたことから電極表面での直接反応が律速段階と考えられることを示した。さらに、実処理を想定し、下水二次処理水中についてペルフルオロスルホン酸類の添加・電解実験を行ったところ、超純水中での電解と比較すると電流効率は低下するものの、ペルフルオロブタンスルホン酸（PFBS）以外の PFOS、ペルフルオロヘプタンスルホン酸（PFHpS）、PFHxS については電解法で対処できることを示した。全般に、酸化側の電位窓がホウ素ドーパダイヤモンド電極よりも低い白金電極でも 1mg/L の PFOS の除去が起こったことから、先行研究で示されている PFOS の脱フッ素の起こる電位 3.2V（対標準水素電極）より低い電位でも PFOS の酸化分解が起こりうる可能性を示した。その一方で、電解後溶液中ではフッ化物イオンや硫酸イオンは検出されず、白金電極による電解で脱フッ素反応やスルホ基離脱は起こらなかったと見られた。</p> <p>第3章では、まず燃焼イオンクロマトグラフィー法による全フッ素の分析を行った。その結果、溶液中のフッ素が電解後に著しく減少する一方、電解時の生成ガスを常温で通気した活性炭トラップからはフッ素は検出されなかった。この結果は PFOS の電解生成物は常温では活性炭には吸着しない低分子の化合物として気化して系から散逸している可能性を示唆する。次にエアタイト実験系を構築して、-100℃のコールドトラップおよび液体窒素中に浸漬した活性炭カラムで PFOS 電解後生成ガス中の成分の捕集を試み、その溶液試料と活性炭試料を非破壊的な全フッ素分析法である PIXE/PIGE 法（粒子線励起 X 線・γ線元素分析法）に供し、PFOS 電解前後のフッ素量を測定した。その結果、電解後溶液を通液した活性炭からは当初の 30%から 80%の</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	橋口 亜由未
<p>フッ素が検出されたが、電解時の生成ガスを通気した-100℃および液体窒素温度の活性炭トラップからはフッ素はほとんど検出されなかった。さらに、PFOS 電解後の溶液から見出されたギ酸と同じ保持時間を有する生成物イオンを分取クロマトグラフィ法で分取したもの（以下、IC 分画成分）を得て、この IC 分画成分が含フッ素化合物で、PFOS の分解生成物であることを確認した。なお、電解後溶液と IC 分画成分中成分の可視紫外光吸収スペクトルをえたが、二重結合等による紫外線吸収は確認できなかった。これらのことから、PFOS は白金を用いた本電解系で確実に電解されており、その生成物はほとんどが溶液中に残留している可能性が高いことを、また、その生成物の性質の一端についても示すことができた。</p> <p>第 4 章では、PFOS 電解の対照実験として、光分解の一種である <math>^{60}\text{Co}</math> <math>\gamma</math> 線照射分解実験を PFOS を対象に行った。まず、PFOS 乾燥物試料に対して <math>\gamma</math> 線を同条件で照射した場合、照射時間に比例して PFOS 分子数が減少したことから吸収線量に比例して PFOS 分子が減少することがわかった。次にラジカルや水和電子を生成するために水酸化カリウムでアルカリ性にしたイソプロピルアルコール中などに PFOS を添加した溶液や、エタノール（ラジカルスカベンジャー）中に PFOS を添加した溶液に <math>\gamma</math> 線を照射したところ、同じ吸収線量に対し、PFOS 乾燥物試料に照射した場合よりも少ないか、同オーダー程度までの PFOS 分子数の減少しか観察されなかった。これらのことから、PFOS の分解へのラジカルによる寄与は大きくないと考えられた。</p> <p>第 5 章は結論であり、本研究で得られた知見を要約している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、水環境中に残留している有機フッ素化合物、特にペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の実用処理技術として電気分解(以下、電解)法を提案し、その有効性と分解メカニズムについて検討したものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

1) 白金電極を用いた 1mg/L 程度の PFOS の電解実験では、共存有機物の有無にかかわらず、その 90%以上が溶液中から除去できたことから、電解法は PFOS 排水処理法として有望なことを示した。

2) 白金を用いた PFOS の電気分解では、PFOS の脱フッ素分解が行われるホウ素ドーパダイヤモンド電極と比較して酸化力が劣るため、スルホ基 (C-S 結合) の離脱から始まる分解、さらにその後引き起こされる C-F 結合の切断による PFOS の無機化は起こりにくいことを示した。

3) 反応速度論的アプローチにより、PFOS・ペルフルオロヘキサン酸・ペルフルオロヘキサンスルホン酸の電解による分解は電極表面での直接的な電子授受が主な反応機構である可能性を示した。

4) PIXE/PIGE 法(粒子線励起 X 線・ $\gamma$  線元素分析法)による全フッ素分析や各種のマススペクトロメトリー法による分析の結果、PFOS 電解生成物はほとんどが溶液中に残留している可能性が高いことを、またその電解生成物の一部は、イオン交換クロマトグラフィで分画できる含フッ素化合物であることを示した。

5) PFOS 乾燥試料に  $\gamma$  線照射を行うと、吸収線量に対応した PFOS 分子数の減少が見られたことなどから、 $\gamma$  線により誘発されるラジカルによる PFOS 分解の寄与は少なく、また、電解による PFOS 分解は主に電極表面での電子授受による分解である可能性を示した。

以上のように本論文は、PFOS などの環境水中有機フッ素化合物の電解による除去メカニズムの検討を通じて、その実用処理法構築に資する新しい知見を明らかにしたものであり、近年、環境水の汚染が懸念されている有機フッ素化合物の除去法確立に大きく貢献するものであって、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。